

## PREPARATION DE PARTICULES PAR HYDROLYSE D'UN CATION METALLIQUE EN PRESENCE D'UN POLYMERE

5 La présente invention a pour objet un procédé de préparation de particules minérales par hydrolyse d'un composé comprenant un ou plusieurs cations métalliques, ainsi que les particules ainsi obtenues.

On utilise dans de nombreux domaines, des composés sous forme de solides divisés, que ces derniers le soit sous forme sèche, bien encore sous forme de  
10 dispersions. C'est par exemple le cas dans le domaine des formulations phytosanitaires où certains pesticides se trouvent être des particules minérales, comme l'hydroxyde de cuivre, fongicide, qui entre dans la composition de la "bouillie bordelaise". Toujours dans ce domaine, les formulations phytosanitaires peuvent comprendre des éléments nutritifs, sous la forme de métaux. On peut trouver aussi le cas dans le domaine des pigments,  
15 qui mettent en œuvre des oxydes ou hydroxydes de terres-rares.

L'un des problèmes rencontrés est de pouvoir disposer de particules comprenant un métal ou plusieurs, qui soient stables chimiquement lorsqu'elles se trouvent sous forme de poudre, mais qui le restent lorsqu'elles se trouvent sous la forme de dispersion. A ce titre, il est intéressant de citer à nouveau le cas du cuivre. Ainsi, la difficulté avec ce  
20 composé est que l'hydroxyde, tout d'abord est relativement difficile à remettre en dispersion. Mais de plus, il présente l'inconvénient de n'être pas stable chimiquement dans le temps. En effet, l'hydroxyde de cuivre se déshydrate plus ou moins rapidement en oxyde de cuivre. Par ailleurs, le contrôle exercé sur la croissance des particules d'hydroxyde de cuivre, lors de sa synthèse, est loin d'être efficace. Par conséquent, la  
25 distribution des tailles de particules est très étalée, ce qui peut représenter un inconvénient lors de l'utilisation desdites particules. C'est l'une des raisons pour lesquelles la "bouillie bordelaise" est très souvent vendue dans le commerce sous la forme de poudre et non de suspension ; les poudres pouvant être stockées.

Les particules doivent de même être en mesure de pouvoir se disperser aisément,  
30 de former des dispersions suffisamment stables, notamment qui ne décantent pas au stockage ou lors de leur utilisation.

La présente invention a pour objet de proposer des particules sous forme sèche ou dispersée, qui soient stables chimiquement sous ces deux mises en formes, qui soient facilement dispersables en milieu aqueux, et qui donnent accès à des dispersions ne  
35 décantant pas au stockage.

Ces buts et d'autres sont atteints par la présente invention qui a pour premier objet un procédé de préparation de particules comprenant au moins un ion métallique, dans lequel on met en œuvre les étapes suivantes :

- a) on met en solution ou en dispersion aqueuse au moins un précurseur comprenant au moins un cation métallique ;
- b) on effectue éventuellement une hydrolyse partielle dudit précurseur,
- c) on met en contact le précurseur issu de l'étape a) ou le précurseur éventuellement hydrolysé issu de l'étape b), avec au moins un copolymère peigne hydrosoluble comportant soit un squelette anionique complexant et des chaînes latérales hydrophiles stabilisantes, soit un squelette hydrophile neutre stabilisant et des chaînes latérales anioniques complexantes, soit au moins l'un des deux copolymères précités, associé à au moins un polymère hydrophile anionique complexant ;
- d) On effectue une hydrolyse partielle ou totale du produit obtenu lors de l'étape c).

La présente invention a de même pour objet les particules susceptibles d'être obtenues en mettant en œuvre le procédé selon l'invention et dont la taille moyenne est comprise entre 2 et 500 nm.

L'un des avantages de la présente invention est que le procédé permet de contrôler efficacement la croissance des particules.

Par ailleurs, du fait de leur procédé de préparation, les particules obtenues sont aisément redispersables. En effet, le revêtement polymérique qu'elles présentent a pour conséquence de faciliter la remise en suspension desdites particules.

Mais d'autres avantages et caractéristiques de la présente invention apparaîtront plus clairement à la lecture de la description et des exemples qui vont suivre.

Ainsi que cela a été indiqué auparavant, la présente invention a tout d'abord pour objet un procédé de préparation de particules comprenant au moins un ion métallique, comprenant les étapes suivantes :

- a) on met en solution ou dispersion aqueuse au moins un précurseur comprenant un cation métallique ;
- b) on effectue éventuellement une hydrolyse partielle dudit précurseur,
- c) on met en contact le précurseur issu de l'étape a) ou le précurseur éventuellement hydrolysé issu de l'étape b), avec au moins un copolymère peigne hydrosoluble comportant soit un squelette anionique complexant et des chaînes latérales hydrophiles stabilisantes, soit un squelette hydrophile neutre stabilisant et des chaînes latérales anioniques complexantes, soit au moins l'un des deux copolymères précités, associé à au moins un polymère hydrophile anionique complexant ;

d) On effectue une hydrolyse partielle ou totale du produit obtenu lors de l'étape c).

Tout d'abord, le précurseur comprend au moins un cation métallique qui est plus particulièrement choisi parmi les métaux des colonnes IIIA, IVA, VIII, IB, IIB, IIIB et VB de la classification périodique, les lanthanides, les actinides. Il est précisé que la  
5 classification périodique est celle parue au bulletin de sociétés chimiques de France de janvier 1966.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, le cation métallique est choisi parmi le titane, le fer, le cobalt, le nickel, le cuivre, l'aluminium, le zinc, l'or, l'argent, le platine, le cérium, le lanthane, l'yttrium, l'iridium, le ruthénium, le rhodium,  
10 l'osmium, le palladium. Ces cations étant présents seuls ou en mélanges. Notons qu'il n'est pas impossible de mettre en œuvre un précurseur mixte et/ou un mélange de plusieurs précurseurs ne comprenant qu'un cation.

Une première variante de l'invention consiste à mettre en œuvre le précurseur sous la forme d'une solution aqueuse. Dans un tel cas, le précurseur est utilisé sous la forme  
15 d'un sel hydrosoluble. De préférence, ledit sel est choisi parmi les nitrates, les sulfates, les chlorures, les phosphates, ou leurs mélanges. On peut également choisir le ou les sels parmi les complexants non polymériques comme les citrates, les lactates ou leurs mélanges.

Une deuxième variante de l'invention, consiste à mettre en œuvre ledit précurseur sous la forme d'une suspension aqueuse. De préférence, lesdites particules sont des  
20 solides en suspension. Selon cette variante, le précurseur peut être constitué de particules, d'agrégats de particules, ou encore de leur combinaison.

Selon un mode de réalisation avantageux de la présente invention, les particules ou les agrégats de particules ont une taille moyenne inférieure ou égale à 100nm, plus  
25 particulièrement comprise entre 2 et 100 nm, et de préférence comprise entre 2 et 90 nm. La taille moyenne des particules/agrégats est mesurée par diffusion dynamique de la lumière.

En outre, ces particules et/ou agrégats de particules comprennent plus particulièrement un hydroxyde, un oxohydroxyde, un sel hydrosoluble partiellement  
30 hydrolysé de cation métallique, seuls ou en mélanges, éventuellement combiné(s) à un oxyde de cation métallique. Là encore diverses possibilités sont envisageables, depuis la présence d'un cation métallique présent sous une forme, à la présence de plusieurs cations sous des formes différentes.

De telles particules peuvent être obtenues en mettant en œuvre des procédés  
35 connus de l'homme du métier.

Le milieu aqueux dans lequel les sels ou particules, agrégats de particules, sels hydrosolubles, ou leurs combinaisons, est, de préférence, de l'eau. Il est à noter qu'il est envisageable de mettre en œuvre un milieu aqueux comprenant au moins un solvant miscible à l'eau. A titre illustratif, on peut citer notamment les alcools courts comme

5 l'éthanol ou l'alcool isopropylique

Une fois la mise en suspension/solution effectuée, un mode de réalisation particulièrement avantageux de la présente invention consiste à mettre en œuvre une hydrolyse partielle du précurseur.

Généralement, cette hydrolyse, si elle est effectuée, est réalisée en présence d'une  
10 base choisie parmi les hydroxydes de métaux alcalins ou alcalino-terreux et l'ammoniaque.

Avantageusement, la base est choisie plus particulièrement parmi l'hydroxyde de sodium, l'hydroxyde de potassium, l'hydroxyde de calcium, l'ammoniaque, seuls ou en mélanges.

15 Cette hydrolyse partielle est en général effectuée en ajoutant dans la solution/dispersion, la base neutralisante.

Cette opération, lorsqu'elle a lieu, est, de manière classique effectuée sous agitation.

Selon une caractéristique importante du procédé de l'invention, on met ensuite en  
20 contact le précurseur obtenu après la mise en solution / dispersion décrite lors de l'étape a), ou le précurseur partiellement hydrolysé issu de l'étape b), avec au moins un copolymère peigne hydrosoluble comportant soit un squelette anionique complexant et des chaînes latérales hydrophiles stabilisantes, soit un squelette hydrophile neutre stabilisant et des chaînes latérales anioniques complexantes, soit au moins l'un des deux  
25 copolymères précités, associé à au moins un polymère hydrophile anionique complexant.

Il est fait remarquer que le terme complexant ne couvre pas seulement une complexation au sens strict (partage d'orbitales) mais il entend couvrir aussi des liaisons de type ioniques.

De manière particulièrement avantageuse, le polymère mis en œuvre lors de  
30 l'étape c) présente une masse moléculaire en poids (Mw) comprise entre 2000 et  $5 \cdot 10^5$  g/mol, de préférence comprise entre 3000 et  $10^5$  g/mole. La masse molaire en poids est habituellement mesurée par GPC (étalon polyéthylène glycol).

Selon un mode de réalisation avantageux de la présente invention, les polymères, qu'ils soient des copolymères peignes ou des polymères hydrophiles, mis en œuvre dans  
35 le procédé selon l'invention, sont choisis parmi les polymères qui donnent une solution

transparente dans l'eau à la température de mise en œuvre la plus basse du procédé à laquelle est soumise ledit polymère (ou lesdits polymères peigne et hydrophile) ; la teneur pondérale en polymère(s) dans la solution étant de 50 % en poids.

Un premier mode de réalisation de l'invention consiste à utiliser au moins un  
 5 copolymère peigne hydrosoluble comportant un squelette anionique complexant et des chaînes latérales hydrophiles stabilisantes, qui sont de préférence des chaînes hydrophiles non ioniques. Selon un mode préféré de réalisation de l'invention, le copolymère peigne hydrosoluble comporte un squelette hydrophile anionique complexant.

10 De préférence on utilise un copolymère comportant une fraction en poids de chaînes latérales hydrophiles non ioniques plus grande que la fraction en poids de monomère ionique complexant.

Le squelette anionique est plus particulièrement obtenu à partir de monomères choisis parmi les monoacides carboxyliques insaturés, les polyacides carboxyliques ou  
 15 leur forme anhydride, les aminoacides insaturés, les acides sulfoniques insaturés.

A titre d'exemples de monomères convenables, on peut citer sans intention de s'y limiter :

- l'acide acrylique, l'acide méthacrylique,
- l'acide vinyl sulfonique, l'acide 2-propène 1-sulfonique, l'acide méthallyl sulfonique, le  
 20 (méth)acrylate de sulfopropyle, l'acide styrène sulfonique, l'acide acrylamido méthyl propane sulfonique,
- l'acide vinyl benzoïque,
- l'acide fumarique, l'acide itaconique, l'acide citraconique, l'acide maléique, leurs sels ou leurs anhydrides,
- 25 - l'acide vinyl phosphonique.

Il est possible d'utiliser en plus des monomères anioniques cités ci-dessus des monomères non ioniques hydrosolubles :

les hydroxyalkylesters d'acides  $\alpha\beta$ -éthyléniquement insaturés comme les acrylates ou méthacrylates d'hydroxyéthyle ou d'hydroxypropyle, l'acrylamide, ...

30 Il est de même possible d'associer aux monomères évoqués ci-dessus, des précurseurs choisis parmi des monomères dont les motifs, une fois incorporés dans la chaîne polymère, peuvent être transformés, notamment par un traitement chimique tel que l'hydrolyse, en motifs hydrosolubles. Il s'agit par exemple de (méth)acrylate de terbutyle, entre autres.

Il n'est pas non plus exclu de mettre en œuvre des monomères hydrophobes. Toutefois, si ce type de monomères est présent, leurs proportions sont telles que le copolymère peigne, éventuellement combiné au polymère hydrophile, forme une solution transparente à 50 % en poids dans l'eau, à la température la plus basse du procédé à laquelle est soumis ledit copolymère peigne, éventuellement combiné au polymère hydrophile.

Parmi les monomères hydrophobes utilisables, on peut citer par exemple les monomères hydrocarbonés, linéaires ou ramifiés, comprenant au moins une double liaison carbone-carbone, comprenant 2 à 10 atomes de carbone dans la chaîne la plus longue. A titre d'exemples, on peut citer les monomères vinylaromatiques comme le styrène, le vinyltoluène, les acrylates d'alkyles, méthacrylates d'alkyles, les dérivés de l'acrylamide tels que les N-alkyl ou N,N-dialkyl acrylamides, les N-alkyl ou N,N-dialkyl méthacrylamides, les nitriles  $\alpha\beta$ -éthyléniquement insaturés comme l'acrylonitrile, les amides  $\alpha\beta$ -éthyléniquement insaturés comme l'acrylamide, les éther vinyliques, comme le méthyl ou l'éthyl vinyléther.

Les monomères formant les chaînes latérales non ioniques sont plus particulièrement choisis parmi des espèces macromonomères. Il est rappelé que, au sens de la présente invention, un macromonomère désigne une macromolécule portant une ou plusieurs fonctions éthyléniques polymérisables par voie radicalaire.

A titre d'exemple, on peut citer les macromonomères de type (méth)acrylate de poly(éthylène glycol), (méth)acrylate d'alcool polyvinylique, (méth)acrylate de poly(hydroxy (C1-C4)-alkyl (méth)acrylate), (méth)acrylate de poly(N-méthylol acrylamide), (méth)acrylate de poly((méth)acrylamide).

Ces macromonomères peuvent notamment être obtenus entre autres par transestérification de l'acrylate (ou du méthacrylate) de méthyle ou de l'anhydride (méth)acrylique ou du chlorure d'acryloyle ou de méthacryloyle. Ils peuvent aussi être obtenus par estérification directe de l'acide acrylique ou méthacrylique.

Certains macromonomères peuvent aussi être obtenus par télomérisation comme ceux du type des (méth)acrylate de poly((méth)acrylamide).

Les monomères formant les chaînes latérales non ioniques préférés dans le cadre de la présente invention sont les méthacrylates de poly(éthylène glycol). Selon un mode de réalisation préféré, les chaînes latérales non ioniques présentent une masse molaire en nombre de poly(éthylène glycol) compris entre 200 et 10000 g/mol, de préférence entre 300 et 2000 g/mol.

Un deuxième mode de réalisation de l'invention consiste à utiliser un copolymère comprenant un squelette hydrophile neutre stabilisant et des chaînes latérales anioniques complexantes. Selon un mode de réalisation préféré, le copolymère peigne hydrosoluble comporte des chaînes latérales hydrophiles anioniques complexantes.

- 5       Avantageusement, le squelette hydrophile neutre est obtenu à partir d'oxyde d'éthylène et peut se présenter sous la forme d'un oligomère ou d'un polymère.

Quant aux chaînes latérales, elles peuvent être obtenues à partir des monomères choisis parmi les acides carboxyliques insaturés, les polyacides carboxyliques ou leur forme anhydride, les acides sulfoniques insaturés (exemples non limitatifs). On pourra se  
10       référer aux listes de monomères de ce type données dans le cadre du premier mode de réalisation. De préférence, les monomères mis en œuvre sont choisis parmi les acides carboxyliques insaturés, les acides sulfoniques insaturés.

On ne sortirait pas du cadre de ce deuxième mode de réalisation en incorporant parmi les monomères des monomères non hydrosolubles ni des monomères non  
15       ioniques hydrosolubles, comme notamment ceux indiqués auparavant, dans le cadre de la variante précédente. Ainsi, on peut incorporer des monomères du type des esters d'acides carboxyliques insaturés, éventuellement substitué, comme les (méth)acrylates d'alkyle ou d'hydroxyalkyle, les (méth)acrylates de glycidyle, les (méth)acrylates de sulfopropyle, l'acétate de vinyle. De même, on peut incorporer des monomères  
20       hydrocarbonés, linéaires ou ramifiés, comprenant au moins une double liaison carbone-carbone, en C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>, des monomères vinylaromatiques, des nitriles  $\alpha\beta$ -éthyléniquement insaturés, des amides  $\alpha\beta$ -éthyléniquement insaturés, les éthers vinyliques, la N-vinylpyrrolidone, etc.

Notons que si ce type de monomères est présent, leurs proportions sont telles que  
25       le copolymère peigne, éventuellement combiné au polymère hydrophile, forme une solution transparente à 50 % en poids dans l'eau, à la température la plus basse du procédé à laquelle est soumis ledit copolymère peigne, éventuellement combiné au polymère hydrophile.

Selon un troisième mode de réalisation de l'invention, on met en œuvre au moins  
30       l'un des deux copolymères précités, associé à au moins un polymère hydrophile anionique complexant.

Ce polymère peut être obtenu plus particulièrement par polymérisation d'au moins un monomère anionique choisi parmi les acides carboxyliques insaturés, les polyacides carboxyliques ou leur forme anhydride, les aminoacides insaturés, les acides sulfoniques  
35       insaturés. On pourra se référer à la liste des monomères de ce type donné auparavant.

Ledit polymère peut être un homopolymère ou un copolymère dont la répartition des monomères est statistique.

La préparation de ce type de polymères est parfaitement connue de l'homme de l'art. Elle a lieu de façon radicalaire, en phase aqueuse, en mettant en œuvre des  
 5 amorceurs classiques dans le domaine (par exemple l'azo bis(acide cyanovalérique), l'azo bis(hydrochlorure de methylpropionamide)). (l'AIBN n'est pas hydrosoluble !)

Plus particulièrement, la masse molaire en poids du polymère ( $M_w$ ) comprise entre 2000 et  $5 \cdot 10^5$  g/mol, de préférence comprise entre 3000 et  $10^5$  g/mole. La masse molaire en poids est habituellement mesurée par GPC (étalon polyéthylène glycol).  
 10 Selon une variante avantageuse de l'invention, la masse molaire en poids du polymère est inférieure ou égale à celle du copolymère peigne auquel il est associé.

Par ailleurs, selon un mode de réalisation préféré de l'invention, ledit polymère est hydrosoluble. Plus précisément, il forme une solution transparente à 10% en poids dans l'eau, à la température la plus basse du procédé à laquelle est soumis ledit polymère  
 15 hydrosoluble. Enfin, il forme aussi une solution transparente dans l'eau, dans les mêmes conditions de température, lorsqu'il est combiné au copolymère peigne.

Dans le cadre de cette variante particulière de l'invention, la teneur en polymère par rapport à celle du copolymère peigne auquel il est associé est comprise entre 1% et 1000%.

20 Les polymères peignes des premier et deuxième mode de réalisation de l'invention, qui viennent d'être décrits, sont bien connus de l'homme du métier. Ils peuvent être obtenus par diverses méthodes, comme par exemple une copolymérisation d'un monomère de type anionique avec un monomère ou un macromonomère non ionique, ou bien encore par polymérisation d'un monomère de type anionique suivie d'un greffage de  
 25 chaînes non ioniques.

Le greffage des segments polymériques latéraux sur un segment polymérique squelette peut être effectué selon des techniques classiques et familières à l'homme de l'art (European Polymer Journal 4, 343 (1968) par exemple).

Parmi ces techniques classiques, on peut notamment citer celles dites de greffage  
 30 direct et polymérisation.

Le greffage direct consiste à polymériser le(s) monomère(s) choisi(s) par voie radicalaire, en présence du polymère sélectionné pour former le squelette du produit final. Si le couple monomère/squelette ainsi que les conditions opératoires, sont judicieusement choisis, alors il peut y avoir réaction de transfert entre le macroradical en  
 35 croissance et le squelette. Cette réaction crée un radical sur le squelette et c'est à partir



de ce radical que croît le greffon. Le radical primaire issu de l'amorceur peut également contribuer aux réactions de transfert.

Pour sa part, la copolymérisation met en œuvre dans un premier temps le greffage à l'extrémité du segment non ionique d'une fonction polymérisable par voie radicalaire.

- 5 Ce greffage peut être réalisé par des méthodes usuelles de chimie organique. Puis, dans un second temps, le macromonomère ainsi obtenu est polymérisé avec le monomère choisi pour former le squelette et on obtient un polymère dit "peigne".

- 10 Il est évident pour l'homme de l'art que lorsqu'on polymérise un macromonomère et un monomère choisis de telle sorte que ces deux espèces s'associent fortement par liaisons hydrogène, alors il y a simultanément greffage direct sur le segment polymérique du macromonomère et incorporation de ce macromonomère dans la chaîne polymère par simple polymérisation de son extrémité polymérisable. Dans ce cas, la structure obtenue est sensiblement plus branchée ou même réticulée que dans les deux cas précédents.

- 15 Quelle que soit la méthode choisie, la polymérisation et le greffage ont lieu de préférence en phase aqueuse.

- Elle est en outre de manière avantageuse réalisée en présence d'un amorceur de polymérisation, de préférence hydrosoluble. Ce dernier peut notamment être choisi parmi les peroxydes tels que les persulfates de métaux alcalins ou d'ammonium, l'azo bis(acide cyanovalérique), l'azo bis(hydrochlorure de methylpropionamide), etc.
- 20

Dans le cas de polymères qui présentent un squelette non ionique et des chaînes latérales anioniques; on peut procéder par exemple par polymérisation radicalaire, de préférence en phase aqueuse également, des monomères de type anioniques, desquels dérivent les greffons, avec un oligomère ou polymère dérivant de l'oxyde d'éthylène.

- 25 L'opération de polymérisation est effectuée en présence d'un amorceur de polymérisation qui est de préférence hydrosoluble. Parmi les amorceurs envisageables, on peut citer à titre d'exemples, les peroxydes tels que les persulfates de métaux alcalins ou d'ammonium, les amorceurs de type azoïques comme le 2,2'-azobis[2-méthyl-N-(2-hydroxyéthyl)propionamide], l'acide 4,4'-azobis(4-cyanovalérique) ou encore les systèmes rédox à base d'oxydant comme l'eau oxygénée, les persulfates de métaux alcalins, et de réducteurs tels que les bisulfites de métaux alcalins.
- 30

La température à laquelle est effectuée la polymérisation peut varier dans de larges limites. A titre illustratif, la réaction est mise en œuvre entre 60 et 100°C.

- L'étape c), correspondant à la mise en contact de la solution / dispersion obtenue après l'étape a) ou b), et du copolymère est effectuée de préférence sous agitation.
- 35

La quantité de copolymère, éventuellement associé à l'homopolymère, est telle que le rapport molaire entre le groupe complexant de la ou des parties hydrophile(s) anionique(s) complexant(es) et le nombre de mole du cation métallique contenu dans le précurseur est de manière avantageuse compris entre 0,05 et 10, plus particulièrement compris entre 0,1 et 1. Il est à remarquer que d'une manière générale, plus ce rapport molaire est élevé, plus la taille des particules obtenues à l'issue du procédé selon l'invention, est petite.

Une fois l'homogénéisation faite, on met en œuvre une étape d'hydrolyse (étape d)).

Cette étape consiste à mettre en contact une base avec le mélange obtenu à l'étape précédente. Plus particulièrement, la base est ajoutée au mélange de l'étape d), de préférence, sous agitation.

Généralement, l'hydrolyse de l'étape d), est, elle aussi, effectuée en présence d'une base choisie parmi les hydroxydes de métaux alcalins ou alcalino-terreux et l'ammoniaque. De préférence, la base est choisie parmi les hydroxydes de sodium, de potassium, de calcium, l'ammoniaque, seuls ou en mélange.

Il est à noter, et cela constitue un avantage supplémentaire du procédé selon l'invention, que l'hydrolyse mis en œuvre lors de cette étape d) peut conduire à l'obtention d'un composé totalement hydrolysé ou non. En effet, il peut être avantageux dans certains domaines d'applications, de disposer de particules qui ne sont pas totalement hydrolysées.

Dans le cas où l'hydrolyse est totale, en d'autres termes, lorsque la quantité totale de base introduite lors des étapes b) (si elle a lieu) et d) correspond au moins à la charge du ou des cations métalliques, les particules résultantes comprennent un oxyde, hydroxyde et/ou oxohydroxyde.

Habituellement, la quantité de base mise en œuvre lors de l'étape b) si elle a lieu, et lors de l'étape d) correspond à 50 à 130 % de la quantité stœchiométrique nécessaire pour hydrolyser totalement le précurseur, de préférence de 70 à 100 % de la quantité stœchiométrique. De préférence, dans beaucoup de cas de figures, il est préférable de mettre en œuvre une quantité totale de base correspondant sensiblement à la stœchiométrie.

Selon un mode de réalisation plus particulier de l'invention, si  $n_1$  est non nul et représente le nombre de moles de base mise en œuvre lors de l'étape b),  $n_2$  représente le nombre de moles de base mise en œuvre lors de l'étape d),  $n$  représente la somme de

$n_1$  et  $n_2$ , alors  $n_1$  et  $n_2$  vérifient les inéquations suivantes  $0 < n_1 \leq 0,8 n$ , de préférence  $0,3 \leq n_1 \leq 0,6$  ; et  $0,2 n \leq n_2 < n$ , de préférence  $0,4 \leq n_2 \leq 0,7$ .

Il est rappelé que  $n$  correspond au nombre de moles de base requis pour aboutir soit à une hydrolyse partielle, soit à une hydrolyse totale (avec ou sans excès de base) du précurseur.

En outre, il est à noter que la taille des particules obtenues après l'étape d) peut être modifiée en fonction du degré d'hydrolyse lors de l'étape b), si elle a lieu. Ainsi, plus  $n_1$  est élevé, plus la taille des particules issue de l'étape d) est grande.

Selon un mode de réalisation de la présente invention, les étapes a) à d) sont mises en œuvre dans un milieu aqueux dont le pH est réglé de préférence entre 5 et 12, de façon préférée à un pH au moins égal au pKa de la ou des composantes anioniques du copolymère peigne.

Les températures mises en œuvre lors des étapes a) à d) peuvent être déterminées sans difficulté par l'homme du métier. Elles sont classiquement comprises entre 0°C et la température d'ébullition du milieu aqueux (habituellement voisine de 100°C). Plus particulièrement, la température est comprise entre 10 et 50°C, de préférence entre 20 et 50°C. De manière avantageuse, la température est proche de la température ambiante. La température peut ou non être maintenue constante durant les étapes a) à d).

A l'issue de cette étape d) d'hydrolyse, on obtient des particules qui se trouvent plus particulièrement sous la forme de colloïdes.

De manière avantageuse, la taille de plus d'au moins 80 % en poids desdites particules est comprise entre 2 et 500 nm, de préférence entre 2 et 200 nm.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, on peut mettre en œuvre une étape supplémentaire de mûrissement de la dispersion colloïdale, après l'étape d) d'hydrolyse.

La température à laquelle cette étape supplémentaire e) est effectuée est comprise généralement entre 20 °C et une température inférieure ou égale au point d'ébullition de ladite dispersion.

Eventuellement après l'étape d) ou après l'étape e) si elle a lieu, le procédé selon l'invention peut comporter une étape supplémentaire f) de concentration de la dispersion. Cette étape supplémentaire de concentration peut être notamment réalisée en séparant partiellement ou totalement les particules du milieu de la dispersion, puis éventuellement en redispersant dans une quantité appropriée de milieu aqueux les particules ainsi obtenues.

Plus particulièrement l'étape de séparation peut être faite par ultrafiltration, dialyse, précipitation (généralement, au moyen d'un mauvais solvant ou non solvant du(des) polymère(s)), centrifugation, ultracentrifugation, par évaporation totale ou partielle avec ou sans chauffage du milieu aqueux de la dispersion, par lyophilisation, ces étapes

5 pouvant être mises en œuvre seules ou combinées.

La présente invention a de même pour objet les particules susceptibles d'être obtenues par le procédé selon l'invention ; lesdites particules présentant une taille moyenne comprise entre 2 et 500 nm et de préférence entre 2 et 300 nm. La taille est mesurée par diffusion dynamique de la lumière.

10 Ces particules présentent l'avantage, une fois séchées, de pouvoir être redispersées aisément en milieu aqueux. Sans vouloir être limité par une théorie particulière, les particules du fait de leur procédé de préparation sont revêtues par le polymère. Ce revêtement est une aide à la redispersion.

Parmi les applications possibles pour les systèmes colloïdaux préparés par le

15 procédé selon l'invention, on peut citer le polissage mécanique d'objets durs tels que des pièces métalliques, l'élaboration de pigments, de céramiques mixtes pour l'électronique, le renforcement de matrices polymériques, les dispersions fongicides ou biocides et le captage de dérivés soufres et, plus généralement, le captage des mauvaises odeurs.

20 Les exemples suivants illustrent l'invention sans en limiter la portée.

#### Exemple 1 :

25 Cet exemple a pour objet la synthèse d'un copolymère peigne de composition théorique acide acrylique / méthacrylate de polyéthylène glycol (rapport molaire : 88/12)

La copolymérisation de l'acide acrylique et du méthacrylate de PEG est réalisée par voie radicalaire, dans l'éthanol avec comme amorceur l'azo bis(isobutyronitrile)

30 (AIBN) (1.6% molaire par rapport aux monomères), comme suit :

Dans un ballon tri-cols 500 ml muni d'un barreau aimanté, d'une arrivée d'azote, et d'un bain d'huile, sont introduits à 25°C sous azote :

- 115.14 g d'éthanol
- 0.2444 g d'AIBN

35

- 5.87 g d'acide acrylique
- 23.45 g de méthacrylate de PEG 2000 (LAPORTE) solubilisé dans 37.05 g d'eau.

5 La température est ensuite portée à 75°C. Elle est maintenue à 75°C pendant 6 heures et demie.

L'éthanol est ensuite éliminé sous vide à 45°C (évaporateur rotatif) puis le produit est mis en solution dans de l'eau (concentration massique : 32.67%).

10 La masse molaire en poids est de 36 000 g/mol. Elle est déterminée par GPC aqueuse à température ambiante (colonnes SHODEX, eau/acétonitrile 80/20 w/w, étalonnage PEG, marqueur : éthylène glycol). L'indice de polymolécularité ( $I_p$ ) est environ de 2,3 (il représente le rapport de la masse molaire moyenne en masse et de la masse molaire en masse au sommet).

15 Le polymère est ensuite purifié par dialyse contre de l'eau pure durant 7 jours dans un sac de dialyse avec un seuil de coupure à 3500 daltons.

On lyophilise enfin le polymère.

20 La composition finale du polymère est ensuite déterminée par titration acido-basique d'une solution à 1% en poids de copolymère avec NaOH 0,05M.

Le résultat est le suivant : 13% en poids d'acide acrylique et 87% en poids de méthacrylate de PEG.

### Exemple 2 :

25 Cet exemple a pour objet l'obtention d'une suspension colloïdale de chlorure de cuivre partiellement hydrolysé, stabilisée par un copolymère peigne.

On verse 3ml d'une solution aqueuse de  $\text{CuCl}_2$  à  $8 \cdot 10^{-3}\text{M}$  dans un bécher.

30 On ajoute ensuite 0,150ml d'une solution aqueuse de soude à 0,2M sous agitation magnétique.

On continue d'agiter la solution durant 10 minutes.

Le degré de préhydrolyse du cuivre est alors  $\text{OH}/\text{Cu} = 1,25$ .

Sous agitation, on ajoute 0,110 ml d'une solution à 4.97% en poids de copolymère peigne obtenu à l'exemple 1, après avoir ajusté le pH de la solution de copolymère à 5,3.

Le rapport molaire acide acrylique/Cu est de 0,4.

5 On ajoute ensuite 1,24ml d'eau Millipore sous agitation magnétique.

La concentration molaire de cuivre est de  $5,33 \cdot 10^{-3} \text{M}$ .

La suspension obtenue est bleue et légèrement turbide, son pH est de 5,4.

10 Le rayon hydrodynamique des particules mesuré par diffusion dynamique de la lumière est de 108nm.

### Exemple 3 :

15 Cet exemple concerne l'obtention d'une suspension colloïdale d'hydroxyde de cuivre, stabilisée par un copolymère peigne.

On verse 3ml d'une solution aqueuse de  $\text{CuCl}_2$  à  $8 \cdot 10^{-3} \text{M}$  dans un bécher.

On ajoute ensuite 0,150ml d'une solution aqueuse de soude à 0,2M sous agitation magnétique.

20 On continue d'agiter la solution durant 10 minutes.

Le degré de préhydrolyse du cuivre est alors  $\text{OH}/\text{Cu} = 1,25$ .

Sous agitation, on ajoute 0,110 ml d'une solution à 4,97% en poids de copolymère peigne obtenu à l'exemple 1, après avoir ajusté le pH de la solution de copolymère à 5,3.

25 Le rapport molaire acide acrylique / Cu est de 0,4.

On ajoute ensuite 0,090ml d'une solution aqueuse à 0,2M sous agitation magnétique.

On continue d'agiter la solution durant 5 minutes.

Le degré d'hydrolyse final du cuivre est alors  $\text{OH}/\text{Cu} = 2,0$ .

30 On ajoute ensuite 1,25ml d'eau Millipore sous agitation magnétique.

La dispersion ainsi obtenue est bleue et légèrement turbide. La concentration molaire en cuivre est  $5,33 \cdot 10^{-3} \text{M}$ , et le pH est 7,8 après 9 jours.

35 Le rayon hydrodynamique des particules mesuré par diffusion dynamique de la lumière est de 108nm.

Exemple 4 :

Cet exemple a pour objet l'obtention d'une suspension colloïdale d'hydroxyde de  
5 cuivre à concentration plus élevée, stabilisée par un copolymère peigne.

On verse 3ml d'une solution aqueuse de  $\text{CuCl}_2$  à  $4.10^{-2}\text{M}$  dans un bécher.

On ajoute ensuite 0,155ml d'une solution aqueuse de soude à 0,96M sous agitation  
magnétique.

10 On continue d'agiter la solution durant 10 minutes.

Le degré de préhydrolyse du cuivre est alors  $\text{OH}/\text{Cu} = 1,25$ .

Sous agitation, on ajoute 0,67 ml d'une solution à 4.97% en poids de copolymère  
peigne obtenu à l'exemple 1, après avoir ajusté le pH de la solution de copolymère à 5,3.

15 Le rapport molaire acide acrylique/Cu est de 0,5.

On ajoute ensuite 0,094ml d'une solution aqueuse à 0,96M sous agitation  
magnétique.

On continue d'agiter la solution durant 5 minutes.

Le degré d'hydrolyse final du cuivre est alors  $\text{OH}/\text{Cu} = 2,0$ .

20 On ajoute ensuite 0,58ml d'eau Millipore sous agitation magnétique.

La dispersion ainsi obtenue est bleue et turbide.

La concentration molaire en cuivre est  $2,67.10^{-2}\text{M}$ , et le pH est 9,4 après 6 jours.

25 Le rayon hydrodynamique des particules mesuré par diffusion dynamique de la  
lumière est de 95nm.

Exemple 5 :

Cet exemple illustre le séchage et la redispersion d'une suspension colloïdale  
30 d'hydroxyde de cuivre stabilisée par un copolymère peigne.

On sèche dans un bécher durant au moins 12 heures dans une hotte à flux  
laminaire sans chauffage, 4,5ml d'une suspension d'hydroxyde de cuivre synthétisée  
selon la procédure décrite dans l'exemple 3.

On ajoute ensuite 4ml d'eau Millipore aux particules séchées, sous agitation magnétique.

- 5 Le rayon hydrodynamique des particules mesuré par diffusion dynamique de la lumière après 10 minutes d'agitation est de 135nm au lieu de 115nm avant séchage. La différence entre les deux valeurs est dans le domaine d'erreur de la technique et montre qu'il n'y a pas d'agrégation.

#### Exemple 6 :

- 10 Cet exemple illustre le séchage et la redispersion d'une suspension colloïdale d'hydroxyde de cuivre plus concentrée, stabilisée par un copolymère peigne.

- 15 On sèche dans un bécher durant au moins 12 heures dans une hotte à flux laminaire sans chauffage, 21ml d'une suspension d'hydroxyde de cuivre synthétisée selon la procédure décrite dans l'exemple 3.

On ajoute ensuite 1ml d'eau Millipore aux particules séchées, sous agitation magnétique.

La concentration finale en cuivre est donc 21 fois plus élevée qu'avant l'étape de séchage.

- 20 Le rayon hydrodynamique des particules mesuré par diffusion dynamique de la lumière après 10 minutes d'agitation est de 124nm au lieu de 115nm avant séchage.